

**СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ  
ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕДИ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ**Д.А. Гончарова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [dg\\_va.1991@list.ru](mailto:dg_va.1991@list.ru)**STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES OBTAINED BY PULSED  
LASER ABLATION OF COPPER**D.A. Goncharova

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [dg\\_va.1991@list.ru](mailto:dg_va.1991@list.ru)

**Abstract.** Pulsed laser ablation of the copper target was realized in various gases (air, mixture Ar and O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). Cu@Cu<sub>2</sub>O, CuO and Cu<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> nanocrystalline powders were obtained and investigated by x-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy, UV-Vis spectroscopy (DRS). The obtained nanoparticles can be applied in catalysis, biomedicine, gas sensing and solar cell.

**Введение.** В настоящее время активно исследуются наноматериалы, полученные методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости, так как они имеют широкий спектр применений благодаря уникальным функциональным характеристикам, часто превосходящим характеристики наночастиц (НЧ), полученных другими способами. Среди таких НЧ важное место занимают оксиды меди (Cu<sub>2</sub>O, CuO), которые используются в катализе, солнечной энергетике, экологии и создании новых биоккомпозитных антибактериальных материалов для регенерации структуры поврежденных костных тканей. В настоящей работе впервые исследуются порошки НЧ, полученных ИЛА меди в газовой среде.

**Материалы и методы исследования.** ИЛА мишени меди (Cu 99,9%) проводилась в закрытом реакторе в различных газовых средах атмосферного давления (воздух, смесь аргона и кислорода (80:20) и углекислый газ) при воздействии излучением Nd:YAG лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс). Были получены порошки, которые исследовались методами рентгеноструктурного анализа (РСА), просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией (ПЭМ и СЭМ) и спектроскопией диффузного отражения УФ-видимой области (СДО).

**Результаты.** Данные рентгеновской дифракции представлены на рисунке 1а. Исходно, после абляции металлической меди в воздухе (сплошные линии) образуются НЧ моноклинной фазы Cu<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> (PDF Card № 00-015-0014). При старении (пунктирные линии) частицы укрупняются, увеличивается степень кристалличности руайта (увеличение интенсивности и сужение пиков на дифрактограмме). СЭМ изображение порошков, показано на рисунке 1б. Видно, что исходные НЧ имеют не ограниченную форму, но при отжиге укрупняются и приобретают пластинчатую структуру. В результате прокаливании исходного образца при 260 °С руайт разлагается и формируется моноклинная фаза CuO

(PDF Card № 01-089-2531). В газовой смеси аргона и кислорода формируются кристаллические фазы кубической меди (PDF Card № 04-001-3178), оксида меди (I) (PDF Card № 01-080-7711) и моноклинная фаза руaita, которая, предположительно, образуется в результате загрязнения азотом кислорода и аргона. Из рисунка 1а видно, что при старении образца оксид меди (I) переходит в оксид меди (II).

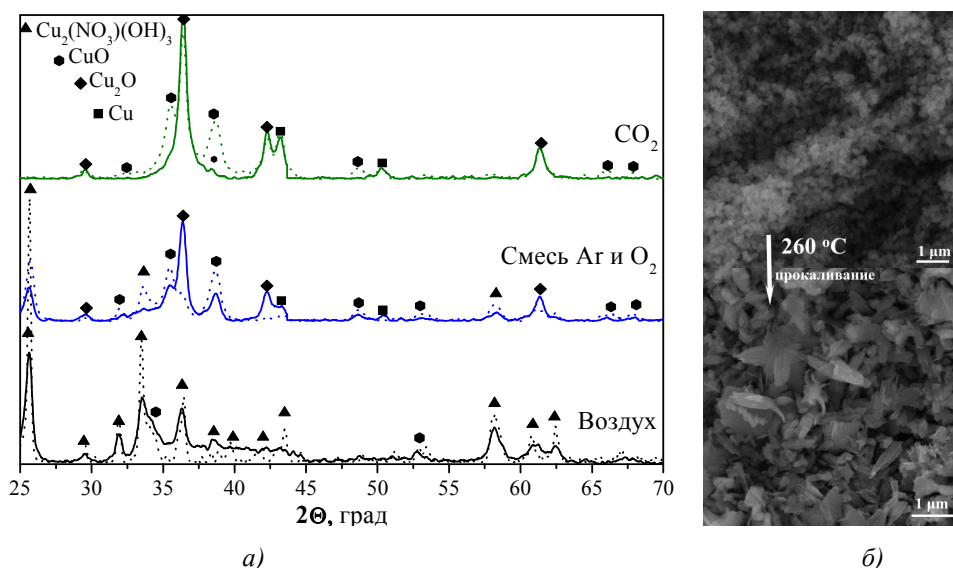


Рис. 1. Диффрактограммы (а) и СЭМ изображение (б) порошков, полученных ИЛА в различных газовых средах. Исходные порошки – сплошная линия, состаренные – пунктирная линия

Порошок, полученный ИЛА меди в углекислом газе, формируется в кубических фазах металлической меди и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При старении образца в течение длительного времени значимых изменений не происходило (медленно образовывалась фаза  $\text{CuO}$ ), однако после облучения рентгеновским излучением (после анализа РСА и хранения образца в течение 40 дней – пунктирная линия), кубическая фаза  $\text{Cu}_2\text{O}$  интенсивно переходит в моноклинную фазу  $\text{CuO}$ .

На рисунке 2 представлено ПЭМ изображение порошка, полученного ИЛА меди в  $\text{CO}_2$ , до и после термической обработки. В образце присутствует незначительное количество крупных сферических НЧ с размером до 100 нм, предположительно не окисленной меди. В основном порошок состоит из мелких НЧ размером 10-20 нм и менее. При отжиге крупные частицы становятся полыми. Образование полостей внутри НЧ связано с тем, что при окислении медь диффундирует на поверхность окисла, и окисление приходит снаружи частицы [1]. Исходный порошок, полученный ИЛА в  $\text{CO}_2$  имеет удельную поверхность  $78 \text{ м}^2/\text{г}$ , после отжига –  $51 \text{ м}^2/\text{г}$ .

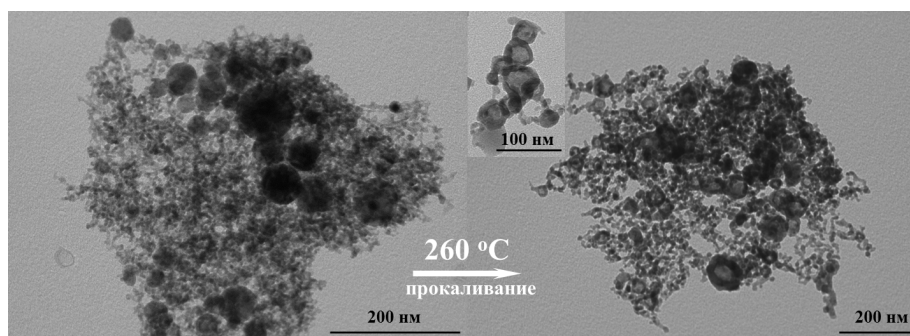


Рис. 2. ПЭМ изображение порошка, полученного ИЛА меди в  $\text{CO}_2$  исходного и прокаленного при  $260^\circ\text{C}$  (формирование полых структур на увеличенной области)

Спектры СДО порошков представлены на рисунке 3. Поглощение в УФ области и длинноволновой области (720 нм) на спектре СДО для порошка, полученного ИЛА меди в воздухе и смеси аргона и кислорода связано с полосой переноса заряда метал-лиганд и d-d переходом, характерные для  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической координации. Порошок полученный ИЛА меди в  $\text{CO}_2$  имеет три полосы поглощения 275, 335 и 597 нм. Полосы на 275 и 355 нм соответствуют переходам в запрещенной зоне  $\text{Cu}_2\text{O}$  [2]. Пик в красной области на 597 нм связан с поверхностным плазмонным резонансом металлической меди с наличием оксидной оболочки  $\text{Cu}_2\text{O}$  [3]. Порошки после термической обработки всех образцов подобны, представлены моноклинной фазой  $\text{CuO}$  и имеют широкую полосу поглощения с максимумом на 650 нм, которая связана с d-d переходом  $\text{Cu}$  в октаэдрической координации  $\text{CuO}$  [4].

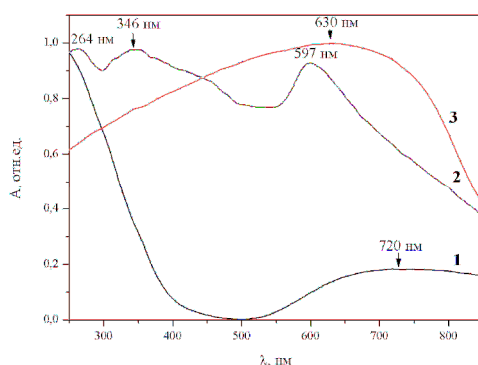


Рис. 3. Спектры СДО порошка полученного ИЛА меди в воздухе (1), в углекислом газе (2), в смеси аргона и кислорода и отожженного при 260 °C (3)

**Заключение.** В данной работе методом ИЛА в газовой среде были получены нанопорошки оксидов меди. Установлено, что в углекислом газе формируются наночастицы  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а в присутствии  $\text{N}_2$  формируется моноклинная фаза руaita. Термическая обработка свыше 260 °C приводит к формированию моноклинной фазы  $\text{CuO}$ . Полученные высокодисперсные порошки  $\text{CuO}$  в дальнейшем будут исследованы на антибактериальную активность, для определения возможности их использования в биомедицине (антибактериальные растворы и композитные материалы).

Работа выполнена при поддержке стипендиальной программы Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2018).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Островский, А.Е. Хемосорбция кислорода на металлах Ib группы / А.Е. Островский, Н.В. Кулькова // Успехи химии. – 1974. – Т. – 215, №. – 11. – С.1931-1949.
2. Kleinman, L. Self-consistent energy bands of  $\text{Cu}_2\text{O}$  / L. Kleinman, K. Mednick // Physical Review B. – 1980. – Vol. 21. – P. 1549–1553.
3. Pedersen, D.B. Charge-Transfer-Driven Diffusion Processes in  $\text{Cu@Cu}$ -Oxide Core-Shell Nanoparticles: Oxidation of  $3.0 \pm 0.3$  nm Diameter Copper Nanoparticles / D.B. Pedersen, S. Wang, S.H. Liang // The Journal of Physical Chemistry. – 2008. – Vol. – 112. – P. 8819-8826.
4. Hu, Y. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature  $\text{NO} + \text{CO}$  reaction / Y. Hu et al // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – Vol. – 31. – P. 61–69.